



(12) 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 92100844.9

[51] Int. Cl.⁵

C10G 55/00

[43] 公开日 1993年8月18日

[22] 申请日 92.2.12

[71] 申请人 赵太平

地址 044500 山西省永济县城隍北西街11号

共同申请人 阎平安

[72] 发明人 赵太平 阎平安

[74] 专利代理机构 中国科学院山西专利事务所
代理人 张承华 卫凌秋

C08J 11/00

说明书页数: 5 附图页数: 3

[54] 发明名称 废塑料连续生产石油产品的方法和设
备

[57] 摘要

一种以废塑料为原料连续生产系列石油产品的工业方法,它由废塑料净化、第一段催化裂化及其产品的分馏、第二段催化裂化及其产品的精馏所构成。第一段温度为 400—550℃,常压,采用催化剂 A。第二段温度为 300—380℃,常压,采用催化剂 B 或 2MS-5。薄膜废塑料的连续净化装置由切断机、除尘机、清洗机及挤干机组成。第一段催化裂化釜是一个烟气夹套燃煤锅炉。本法催化剂便宜易得,加工成本低,液体产品收率高达 70—78%,油品的品种易于调节,无三废污染。

权 利 要 求 书

1. 一种以废塑料为原料生产石油系列产品的方法，其特征在于它由下列工艺步骤组成：
 - 1) 对废塑料进行净化，
 - 2) 在常压或略高于大气压和400-550°C下采用催化剂A对净化后的塑料进行第一段催化裂化，
 - 3) 分馏第一段催化裂化的产物，
 - 4) 在常压或略高于常压和300-380°C下，用催化剂B对馏出物进行第二段催化裂化。
 - 5) 精馏第二段催化裂化产物，
2. 如权利要求1或2所述的方法，其特征在于所述的废塑料为聚乙烯、聚丙烯、聚丁烯或聚苯乙烯。
3. 如权利要求1或2所述的方法，其特征在于分馏后的全部重质馏分在第一段催化裂化釜腔内间接加热后，再进行第二段催化裂化。
4. 如权利要求1或2所述的方法，其特征在于分馏后的重质馏分在第一段催化裂化釜腔内间接加热后再进行第二段催化裂化，而一部分柴油以上的馏分直接进入精馏塔。
5. 如权利要求1或2所述的方法，其特征在于将分馏后的石脑油加氢精制后制成溶剂油。
6. 如权利要求1或2所述的方法，其特征在于分馏后的液化气一部分作为第二段催化裂化的燃料。
7. 一种实施权利要求1所述方法的催化裂化釜，其特征在于是一台带烟气夹套的燃煤锅炉，烟气从中心烟管27上升至挡板28，然后下降至夹套30的底部再返回夹套30的顶部经烟气连接管32入烟囱21排出，一段催化裂化釜腔29内设置分馏塔底重质分加热器12，料封管8插入一段催化裂化釜腔29中。
8. 实施权利要求1所述方法的废塑料净化装置，其特征在于它由切断机、除尘机、清洗机及挤干机组成，所述的除尘机及清洗机由圆梯台内套筒构成，外筒固定，三个内筒由一个电机带动同步旋转。

废塑料连续生产石油产品的方法和设备

本发明涉及一种以废塑料为原料制备出低沸点的烃油，进而以此烃油为原料在工业上生产系列石油产品的方法及设备。

塑料垃圾的数量与日剧增，现已造成世界范围的环境污染，各国为处理这种垃圾，每年要花掉巨额费用。为了消除塑料垃圾对环境的污染并进而变废为宝，世界各国都在研究开发各种各样的废塑料回收利用的方法。美国、日本及德国相继公开了许多这方面的专利，但是，到目前为止尚未见到工业规模生产的报导。

与之相关的专利有US3,966,414它是用热裂化的方法生成烃油，因产品中含有大量石蜡及反应器大量碳沉积而无法进行。US4,108,730及US4,175,211是将废塑料与高沸点的石油馏出物(如催化裂化生成的重油)共熔后进行催化裂化而生成烃油。US4,118,281是将废塑料与焦化装置的重质循环组分混合，使之浆态化或共熔，先焦化这种混合物，再催化裂化上述的焦化产品而得到高收率的汽油。上述方法离不开外加的重质石油馏出物，而且其用量甚大又不能二次使用，所以无法在远离炼油厂的地方建厂，使该法的推广应用受到限制。

与本发明最相近的技术是日本人1989.7.25在美国申请的专利US4,851,801，该法分为两段，第一段热裂化，温度390-500°C，反应在液相状态下进行，为改善传热，向处在液相的反应物中加入粒度为1-10MM的无机惰性材料，如沸石、铝土矿等；第二段是用ZMS-5分子筛等沸石催化剂再对第一段产品进行催化裂化。实验室规模的进料速率为680-706克/时，液体收率50-60%，气体收率37%左右，液体产品中烷烃占38.4%，烯烃占14.2%，芳烃占4.5%。其缺点是第二段必须采用昂贵的ZMS-5分子筛作催化剂，液体产品收率低，而且仅仅是小型试验结果，距工业上的应用还有很长一段距离。

本发明的任务在于开发一种催化剂便宜易得的、液体收率高的、目的产品比例可调的用废旧塑料连续生产系列石油产品的工业方法及设备。

以废旧塑料为原料连续生产系列石油产品的工业方法及其专用设备如下。

1) 原料净化处理:

可选用的原料包括:聚乙烯、聚丙烯、聚丁烯、聚苯乙烯及聚氯乙烯。原料

经剪切或粉碎、除尘、清洗、挤干或甩干后备用。

2) 第一段催化裂化:

上述净化后的原料及催化剂A以500-800:1的比例连续进入催化裂化釜,裂化后的产物呈气态或汽态连续排出,一次性的催化剂A及残碳定期从釜底排出。釜内温度为400-550°C,压力为常压或稍高于大气压,反应停留时间约为10至20分钟。废塑料经熔融、催化裂化及其产物的蒸发后进入分馏塔。

3) 第一段产物的分馏:

对上述气态或汽态产物进行分馏,从塔顶可得高热值煤气(不凝气)、液化气及石脑油,从塔中下部可得到重柴油以上混合馏分,塔底可得重油馏分。上中下三种馏分的比例可根据最终目的产品的要求进行调节。若要求汽、煤、柴三种油品,可将中下部馏出物直通精馏塔,底部馏出物加热后经第二段催化裂化再进入精馏塔;若要求主要得到汽油产品,将中部及底部馏出物加热后全部通过第二段催化裂化后再进入精馏塔。

4) 第二段催化裂化:

上述分馏塔底部或中部及底部的馏出物加热后进入装有催化剂B或ZMS-5的固定床反应器,反应温度为300-380°C,压力略高于大气压。当催化剂活性下降到一定程度后,用热空气烧掉催化剂表面的积碳使它再生。再生温度为380-430°C。

5. 第二段催化裂化产品的精馏

在不同的塔板上根据目的产品的要求,控制一定的温度及回流比以便得到液化气、汽油、煤油及柴油。塔底残油小于1%。

本发明的实施例结合附图说明如下:

图1为本发明的流程示意图。

图2为第一段催化裂化釜示意图。

图3为图2的A-A断面图。

图4为本发明净化装置示意图。

如图1所示,废塑料经剪切机或粉碎机1剪切或粉碎、除尘器2除尘、初清机3及终清洗机4清洗、最后由挤干机5挤干。净化后的废塑料及一定比例的催化剂A

通过传送带6送到第一段催化裂化釜9的螺旋进料器7中，在与上述进料器7通过缩口相连的料封管8中，废塑料被压密、烘干乃至熔融，形成一段料封，使第一段的裂化产品不会反串到进料器7中。所述的第一段催化裂化反应釜9的大小为 1400×4300 ，进料量为10吨/天，原料与催化剂A的重量的比为500-800:1，催化剂A添加量的多少由塑料的性质(聚乙烯、聚丙烯或聚苯乙烯)及最终产品的分配而定。釜内反应温度为 $400-550^{\circ}\text{C}$ ，压力为0.3公斤/平方厘米(表压)，物料平均停留时间为10-20分钟。一段裂化产物呈汽态进入分馏塔11，在催化剂A的表面约有塑料进料量10%左右的积炭，当带有积炭无活性的催化剂A垒积量达裂化釜9腔内容积的 $1/4-1/3$ 时，从图2的排渣口31定时排出。由于釜腔下部有一定深度的渣封，渣子是类似砂子的疏松体，故可以在连续进料的同时进行排渣，因而实现了第一段的连续催化裂化。一段裂化产物从填料分馏塔11的下部进入，塔顶馏分经冷凝器17，气液分离器13将液化气a分出，a的一部分用作第二段催化裂化反应器14外壳的燃气加热器的燃料，一部分经压缩、冷凝、装瓶后作为成品出售。分离器13分出的轻汽油c(石脑油)，一部分用泵16泵入塔内作为产品汽油。分馏塔的塔底重质馏分经冷凝器17、泵16送至一段裂化釜9内的加热盘管12加热至 300°C 左右送至二段催化裂化反应器14的顶部；分馏塔11柴油以上馏分可直接入精馏塔15的塔底，以便得到更多的柴油馏分。第二段催化裂化反应器14内装有粒度为3mm的催化剂B，其大小为 1400×4700 ，反应温度为 $300-380^{\circ}\text{C}$ ，反应压力为0.2公斤/平方厘米，进料率为8-9吨/天。二段反应器14并联设置两套，当催化剂B的活性下降时，进行切换，从顶部通入热空气b烧掉催化剂B表面的积炭，排出烟气h。二段催化裂化的产物进入通用的填料精馏塔15，塔顶得汽油馏分d，塔的支线得煤油馏分e、轻柴油馏分f及重柴油馏分g，塔底基本无残油。

所述的催化剂A及B为山西塑化总厂的产品，公开出售，商品型号分别为SSHZ-1及SSHZ-2。

如图2和图3所示，19为一段裂化产物出口，20为分馏塔11塔底油加热器12的入口，21为烟囱，22为加热器12的出口，23为炉门，24为烟气夹套30的清灰口，25为炉排，26为灰渣门，27为中心烟管，28为烟囱挡板，29为一段催化裂化反应釜环形内腔，30为烟气夹套，该夹套的锥体部分及园柱体部分被沿锥体母线及

园周上平行于园柱中轴线的钢板等分为四个空间，烟气从中心烟管27上升至挡板28，然后沿图2的左右夹套30向下返到夹套底部，最后，烟气由图2的前后夹套即图3的左右夹套返回至烟气连接管32进入烟囱21排出。裂化釜9的下部像通用的烟气夹套常压锅炉，四周耐火砖衬里，在炉排25上加煤燃烧，灰分从灰门26排出。螺旋进料器7后的料封管30插入釜腔29中。

如图4所示，33为废塑料传送带，34为电机，35为内园台形滚筒，36为滚筒35上螺旋状排列的扒抓，37为吸尘风机，28为园台形吸尘筒，39为输料管，40为皮带压紧装置，41为加水孔，42为排水孔，43为传动皮带，44为传动皮带轮。

废塑料从传送带33至剪切机1，经输料管39至除尘器2，经输料管39至初清洗机3再经输料管39至终清洗机4，最后经输料管39至挤干5挤干备用。

除尘器2的内园台形滚筒由电机34经皮带43及皮带轮44带动，初清洗机3的内滚筒由除尘器的皮带及皮带轮带动，初清洗机再带动终清洗机4的内滚筒。所述的三个园台形内滚筒靠一个电机34带动而同步转动。

待净化的塑料沿滚筒外壁靠离心力及扒抓36的拨动连续传送，在传送过程中先由37及38吸尘，后由41加水清洗，含尘水由42排出。

所述的净化系统实现了薄膜物料的剪切、除尘、清洗及挤干过程连续化。这对于后续设备的连续化操作是至关重要的。该装置不仅实现了连续化，而且处理量也可以很大，处理量也可在较大范围内调节。净化度高，挤干度高。

最终目的产品的结果如下：

汽油：10%点78°C(<79°C)，50%点134°C(<145°C)，90%点182°C(<195°C)，

干点230°C(应为205°C)，损失量3.5%(<4.5%)，残留量0.8%(<1.5%)，

酸度3mgKOH/1000ml(<3)，机械杂质及水分无(无)，实际胶质4.4mg/1000ml(<5)。上述括号内的指标是70号汽油的国家标准。由此可知，除干点外，全部达到国标。

轻柴油：50%点285°C(<300°C)，90%点327°C(<355°C)，酸度6mgKOH/1000ml(<100)，实际胶质68mg/100ml，水溶性酸或硫无(无)，灰分0.3%(<0.3%)，10%蒸馏物残炭0.3%(<0.3%)，内点80°C(>65°C)。上述括号内的指标是轻柴油的国家标准，由此可知，全部达到国标。

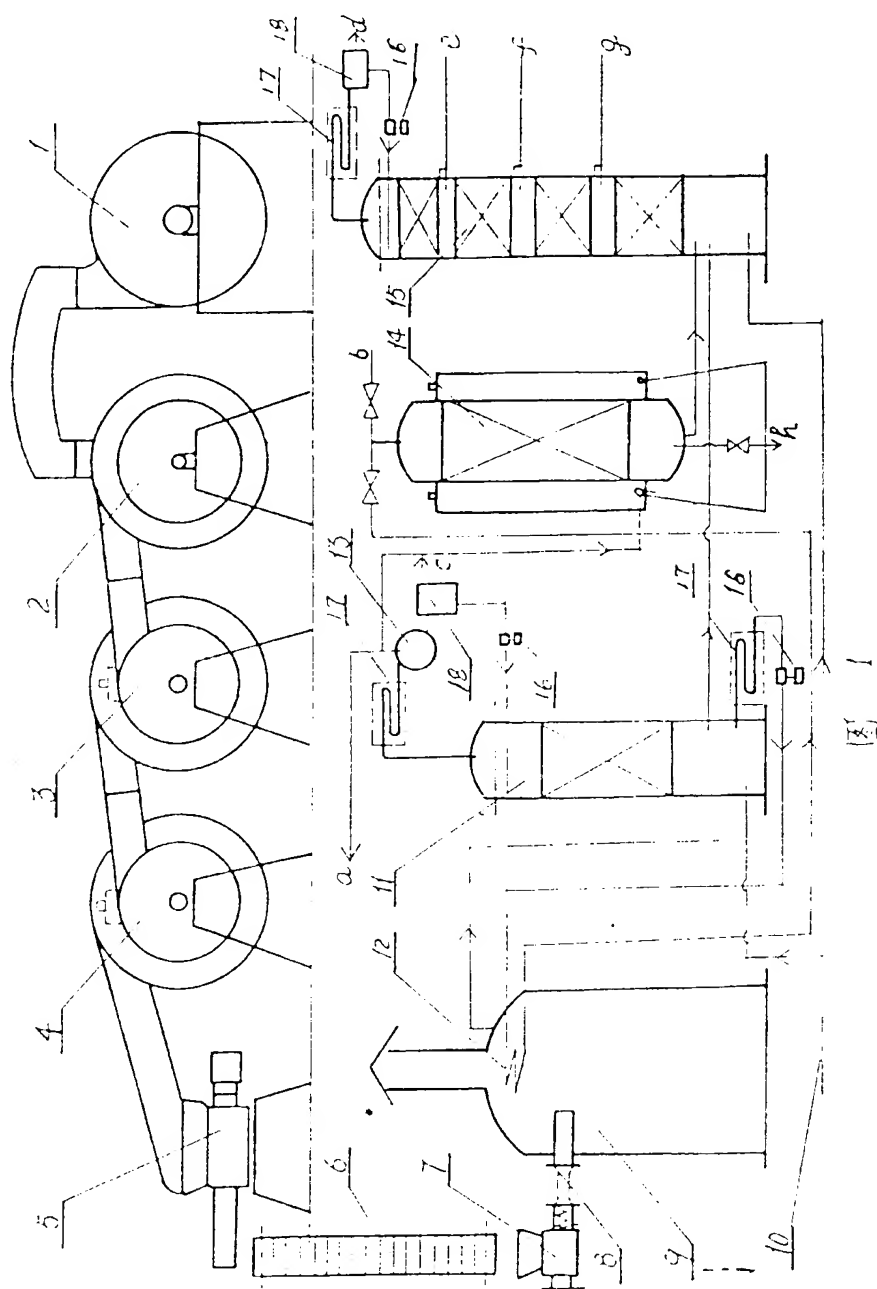
5.1.1

重柴油及煤油现实用结果表明,性能优良。

裂化气的主要组成为: H_2 19.92%, O_2 0.13%, N_2 0.44%, CO 1.98%, CH_4 20.35%, C_2H_4 21.05%, C_2H_6 9.93%, C_3H_6 10.19%, C_3H_8 4.5%, C_4H_8 4.91%, C_4H_{10} 2.18%, 反- C_4H_8 0.68%, 顺- C_4H_8 0.49%, 汽、煤、柴油三种产品收率的总和高达70-78%, 其比例可以根据需要以相当大的幅度进行调整。裂化气收率10-12%, 催化剂表面的积碳约占10%左右。

综上所述, 本发明达到了以废塑料为原料在工业规模上连续生产系列石油产品的目的。产品质量达到国家规定的标准。液体产品收率高达70-78%。油品的种可以根据需要调整。催化剂来源广泛, 便宜易得, 其费用仅占总成本的5%以下。以燃煤供热, 比燃气燃油的成本大大降低。全过程基本无三废排放。

说明书附图



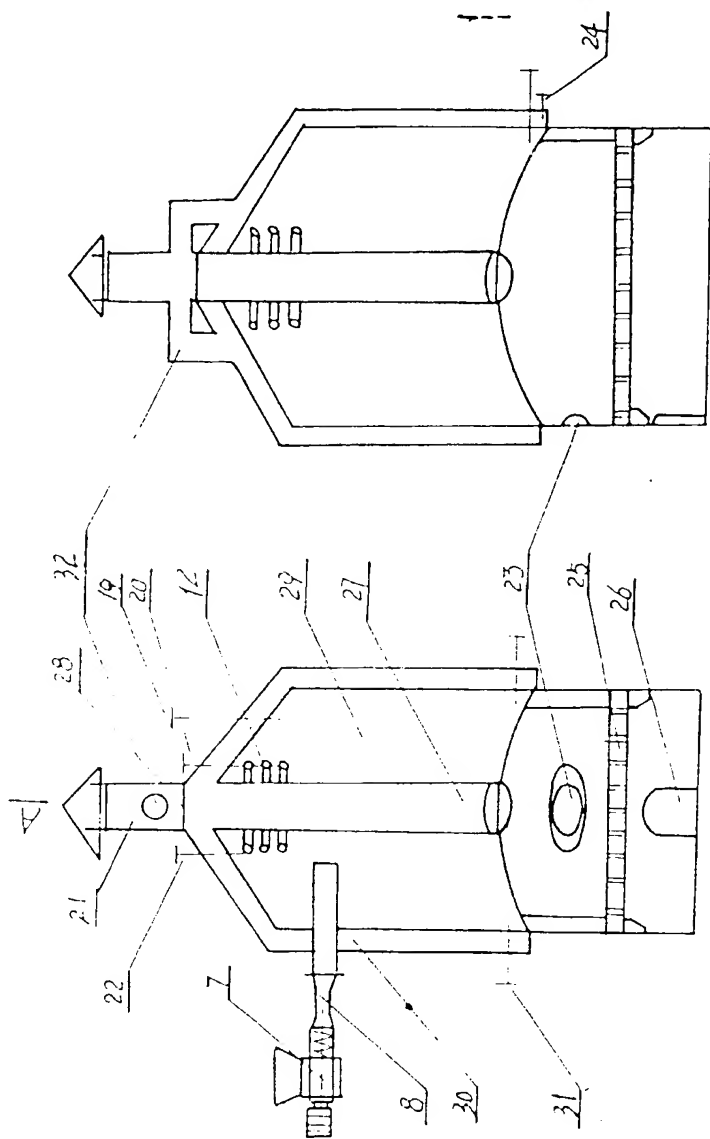


图 3

图 2

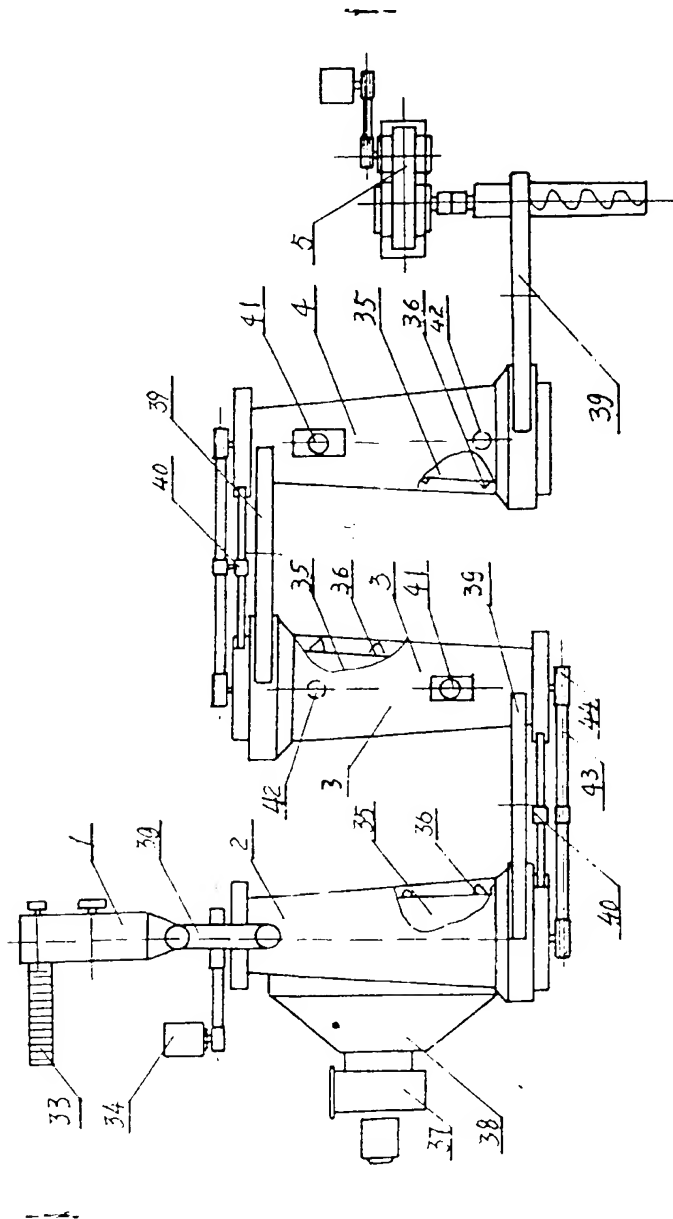


图 4

CN 1075328A

The present invention is related to a method for producing a series of petroleum products from waste plastic as raw material, which is comprised of purification of waste plastic, first section catalytic cracking and fractional distillation, second section catalytic cracking and rectification; the first section uses catalyst A under normal pressure and 40-500°C, the second section uses catalyst B or 2MS-5 under normal pressure and 300-380°C. The continuous purifying equipment consists of cutter, dust-remover, washing machine, and extrusion drying machine, the first section catalytic cracking cauldron is a coal boiler with flue gas jacket. The present method features cheap catalyst, low processing cost, no three-waste pollution, and the yield of liquid products reaches 70-78%.

CN 1232861A

The present invention is related to a method and equipment useful for heat-cracking and catalytically cracking household refuse and/or organic waste at two different reaction temperatures to prepare hydrocarbons. The production is a continuous process, which comprises feeding the refuse and/or organic waste into a reactor by a screw feeder, rotating and heating the reactor to effect a first stage cracking reaction to produce gaseous phase hydrocarbons and a residue which is further transferred to another reactor in which the residue undergoes a second stage cracking reaction at higher temperatures to effect complete decomposition of the organic matter contained therein into hydrocarbons and inorganic matter, and collecting the hydrocarbons produced in the first and second cracking reactions.